МЕХАНИКА

УДК 531.19

Г. С. Бокун, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ);
В. С. Вихренко, доктор физико-математических наук, профессор (БГТУ)

КОЛЛЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ В ДВУМЕРНОЙ СИСТЕМЕ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ НА ОСНОВЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПОТОКОВ

Рассматривается определение коэффициента диффузии по предварительно рассчитанному концентрационному потоку. В результате коэффициент диффузии представлен локально-равновесной и существенно неравновесной составляющими. Показано, что при учете энергии взаимодействия не только в узлах, но и в точках перевала локально-равновесная часть выражается через специфические равновесные младшие коррелятивные функции, эффективным образом учитывающие взаимодействия в седловой точке.

The diffusion coefficient is deduced through the previously calculated concentration flux. As a result the diffusion coefficient is represented as a sum of local equilibrium and essentially non-equilibrium parts. If interparticle interaction energies on lattice sites as well as on saddle points are taken into accounts the local equilibrium part of the diffusion coefficient is given in terms of specific few particle correlation functions that account for the saddle point interactions.

Введение. При определении коэффициента диффузии широко используется теория линейной реакции, когда выражение для концентрационного потока получается усреднением микроскопических величин с последующим его представлением в форме закона Фика и путем выделения составляющей, пропорциональной градиенту концентрации. Коэффициент пропорциональности между потоком и градиентом концентрации определяется в качестве химического коэффициента диффузии [1, 2].

Иной способ использован в работах [3–5], в которых предложено определение коэффициента диффузии на основе прямого вычисления концентрационных потоков, позволяющее в принципе учесть все эффекты памяти и корреляции. При этом рассматриваемый коэффициент находится из выражения

$$D = \frac{J}{c(r) - c(r-a)}, \qquad (1)$$

в знаменателе которого содержится разностный аналог градиента (a – параметр решетки), c – концентрация числа частиц в узлах r и $r–a$, а J – поток числа частиц через границу ячеек i и j, определенный выражением [4, 5]

$$J = a\left[w_i^{>}(n) - w_i^{<}(n) \right]. \qquad (2)$$

Вычисление потоков числа частиц. Частоты прыжков частиц в положительном и отрицательном направлениях определяются усреднением интенсивности термализованных перескоков частицы из избранного узла в соседний, выражение для которой, как правило, выбирается по Эйрингу [6]:

$$W_{ij} = P_0 \exp\{\beta\varepsilon_i\}, \qquad (3)$$

где P_0 – частота безбарьерных перескоков частиц по узлам решетки, а величина ε_i, играющая роль энергетического барьера, зависит от «динамического» состояния системы в узлах, окружающих избранный, т. е. от чисел заполнения соседних узлов. В приближении, когда учитывается взаимодействие лишь ближайших соседей:

$$\varepsilon_i = I \sum_{j(i)}^{z} n_j. \qquad (4)$$

Суммирование в (4) осуществляется по z ближайшим соседям, окружающим избранный узел i, I – энергия взаимодействия частиц, расположенных на ближайших узлах решетки.

Разлагая правую часть выражения (3) в ряд по степеням чисел заполнения, представим точное выражение для химического коэффициента диффузии D соответствующей комбинацией частичных функций распределения. В этом точном выражении все эффекты корреляций и памяти могут быть учтены через неравновесные функции распределения.

Неравновесная функция распределения для всей системы и соответствующие частичные функции распределения представляются в форме

$$f_N\left(\{n_i\},\, t\right) = f_N^{\text{leq}}\left(\{n_i\},\, t\right) + \tilde{f}_N\left(\{n_i\},\, t\right), \quad (5)$$

где f_N^{leq} – локально-равновесная и $\tilde{f}_N$ – существенно неравновесная составляющие функции распределения. Эти функции выражаются через матрицы памяти и другие корреляторы [1, 2].

Таким образом, исходное точное выражение (1) для коэффициента диффузии в соответствии с представлением (5) принимает вид

$$D = D^{\text{leq}} + \tilde{D}, \quad (6)$$

где D^{leq} может быть представлено суперпозицией частичных локально-равновесных функций, а $\tilde{D}$ – аналогичной суперпозицией существенно неравновесных составляющих функций распределения.

Локально-равновесная функция распределения представляется известным выражением

$$f_N^{\text{leq}}\left(\{n_i\},\, t\right) = = \frac{1}{Z_N}\exp\left(\beta\sum_{i=1}^{N} n_i\mu_i(t) - \frac{1}{2}\beta I\sum_{i=1}^{N}\sum_{j(i)}^{z} n_i n_j\right), \quad (7)$$

где $\mu_i(t)$ – неравновесные значения узельных химических потенциалов при изотермических условиях $(\beta = \text{const})$. Поэтому локально-равновесную часть коэффициента диффузии можно представить в свернутой форме, не прибегая к разложению в ряд по степеням в выражении (3), что было сделано ранее [2] для случая, когда взаимодействие в узловых точках не учитывалось.

Покажем, что соответствующая возможность сохраняется, если при определении частоты перескоков учитывать межчастичные взаимодействия в седловых точках и записать выражение для энергетического барьера как

$$\varepsilon_i = (I - I^*)\sum_{j(i)}^{z} n_j. \quad (8)$$

Тогда в соответствии с формулами (3)–(8) для динамического потока числа частиц из узла i в узел j можно записать

$$J_{ij}^{\text{d}} = \frac{P_0}{Z_N}\exp(\Delta\mu_i)\times\exp\left(-\beta\sum_{k=1}^{N}\bar{\mu}n_k\right)\times$$
$$\times\exp\left\{-\frac{1}{2}\beta I\sum_{k\neq i}^{N}\sum_{j(k)}^{z} n_k n_j + \beta(I - I^*)\sum_{k(i)}^{z} n_i n_k\right\}, \quad (9)$$

где $\Delta\mu_i = \mu_i - \bar{\mu}$, I^* – энергия взаимодействия частицы, находящейся в седловой точке, с соседними, окружающими узел $i\,j$.

Выполнив в выражении (9) суммирование по всем числам заполнения, придем к величине усредненного потока:

$$J_{ij} = P_0\exp(\Delta\mu_i)F_2^*(1_i, 0_j), \quad (10)$$

где $F_2^*(1_i,\, 0_j)$ – вероятность того, что узел i занят частицей, а j – свободен, причем узел i является дефектным в том смысле, что энергия взаимодействия частицы в этом узле с ближайшими соседними к ней определяется параметром I^*, тогда как во всех других случаях эта величина равна I.

С учетом соотношения (10) в линейном по разности химических потенциалов приближении суммарный поток из узла i в узел j записывается в виде

$$J_{ij}^S = P_0(\mu_i - \mu_j)F_2^*(1_i, 0_j). \quad (11)$$

Уравнением (11) определяется вклад локально-равновесного распределения в коэффициент диффузии. Составляющая же, учитывающая дополнительные эффекты памяти к корреляции, не может быть представлена в свернутой форме и должна находиться после предварительного определения необходимых для этого неравновесных составляющих функций распределения.

Представление локально-равновесной составляющей коэффициента диффузии. Отметим, что локально-равновесная составляющая коэффициента диффузии может быть выражена через бинарную функцию распределения так же и в том случае, когда учитывается взаимодействие частицы, находящейся в седловой точке, с частицами, окружающими не только узел i, но и соседний узел j. В этом случае частота термализованных перескоков из занятого узла в вакантный записывается в форме

$$W_{ij} = P_0\exp\left\{-\beta I\sum_{\substack{k(i)\\ k\neq j}}^{z} n_k - \beta I^*\left(\sum_{\substack{k(i)\\ k\neq j,i^*}}^{z} n_k + \sum_{\substack{k(j)\\ k\neq i,j^*}}^{z} n_k\right)\right\}, \quad (12)$$

причем узлы $i^*,\ i,\ j,\ j^*$ расположены вдоль направления перескока из узла i в узел j.

С учетом представления локально-равновесной функции в форме (7) получим

$$W_{ij}f_N^{\text{leq}}(\ldots 1i,\ 0j\ldots) = f_N^{\text{leq}}(\ldots 0i,\ 0j\ldots)\times$$
$$\times P_0\exp\left\{\beta\mu_i - \beta I^*\left(\sum_{\substack{k(i)\\ k\neq j,i^*}}^{z} n_k + \sum_{\substack{k(j)\\ k\neq i,j^*}}^{z} n_k\right)\right\}. \quad (13)$$

Тогда суммарный динамический поток из узла i в узел j запишется в форме

$$I_{ij}^S = P_0(\Delta\mu_i - \Delta\mu_j)f_N^{\text{leq}}(\ldots 0i,\ 0j\ldots)\exp\left(-\beta\bar{\mu} + \beta I^*\right)\times$$
$$\times\exp\left\{2\beta\bar{\mu} - I^*\beta\left(\sum_{\substack{k(i)\\ k\neq j,i^*}}^{z} n_k + \sum_{\substack{k(j)\\ k\neq i,j^*}}^{z} n_k + 1\right)\right\}. \quad (14)$$

Выполнив в выражении (14) суммирования по всем возможным значениям чисел заполнения всех узлов решетки, за исключением выделенных двух, и учитывая определение бинарной функции распределения, получим

$$I_{ij}^S = P_0(\mu_i - \mu_j)F_2^*(1i,\ 1j)\exp[\beta(I^* - \overline{\mu})], \quad (15)$$

где $F_2^*(1i,\ 1j)$ – бинарная функция распределения в равновесной системе, содержащей одиночное возмущение межчастичного взаимодействия в соседних i и j узлах.

Отметим, что как в (11), так и в (15) подразумеваются суммарные потоки, обусловленные лишь локально-равновесным распределением. Для учета оставшихся эффектов памяти необходимо определить неравновесные составляющие функций распределения.

В работах [4, 5] подчеркивается, что при представлении (3) в форме ряда по степеням чисел заполнения нарушается известное соотношение [7, 8] для коэффициента диффузии:

$$D = \chi^{-1} < w_{ij} >_{\text{eq}}, \quad (16)$$

где χ – термодинамический фактор; $< w_{ij} >_{\text{eq}}$ – равновесно усредненная частота перескоков (3).

Покажем, какие требования в общем случае должны выполняться, чтобы это соотношение сохранялось. Для этого представим (3) в форме

$$w_{ij} = A_{ij}(1i,\ 0j/...)\exp\{\beta\varepsilon_i\}, \quad (17)$$

где $A_{ij}(1i,\ 0j/...)$ – подлежащая определению функция динамического состояния системы при условии, что узел i занят частицей, соседний узел j свободен, а состояния остальных узлов фиксированы соответствующим набором чисел заполнения. Тогда соотношение (13), описывающее переход из узла i в узел j, запишется как

$$w_{ij} f_N^{\text{leq}}(...1i,\ 0j...) = A_{ij}(1i,\ 0j/...)\times$$
$$\times f_N^{\text{leq}}(...0i,\ 0j...)\left(1 + \delta\mu_i + \sum_{k\neq i,j}\delta\mu_k n_k\right)e^{\beta\overline{\mu}}. \quad (18)$$

Соотношение (18) соответствует эволюции вблизи равновесия, так что $\delta\mu_i = \mu_i - \overline{\mu}$, f_N^{leq} – равновесная функция распределения.

Условия детального баланса в состоянии равновесия записываются в виде

$$w_{ij} f^{\text{leq}}(...1i,\ 0j...) = w_{ji} f^{\text{leq}}(...1j,\ 0i...), \quad (19)$$

что с учетом (18) приводит к требованию

$$A_{ij}(1i,\ 0j/...) = A_{ji}(1j,\ 0i/...). \quad (20)$$

Равенство (20) носит функциональный характер и должно выполняться при любом, но одинаковом заполнении узлов решетки, кроме выделенных i и j.

Заключение. Соотношение (18) позволяет в общем виде представить суммарный поток через границу узлов i и j в виде

$$I_{ij}^S = e^{\beta\overline{\mu}}(\delta\mu_i - \delta\mu_j)\sum_{\{n\}} A_{ij}(1i,\ 0j/...)f_N^{\text{leq}}(...0_i,\ 0_j...) +$$
$$+ e^{\beta\overline{\mu}}\sum_{k\neq i,j}\delta\mu_k\sum_{\{n\}} n_k(A_{ij} - A_{ji})f_N^{\text{leq}}(...0_i,\ 0_j...). \quad (21)$$

В силу (20) многочастичные корреляторы в (21) исчезают и соотношение (16) не видоизменяется, но изменяется средняя интенсивность перескоков частиц:

$$< w_{ij} >_{\text{eq}} = e^{\beta\overline{\mu}}\sum_{\{n\}} A_{ij}(1i,\ 0j/...)f_N^{\text{leq}}(...0_i,\ 0_j...). \quad (22)$$

Сказанное относится лишь к локально-равновесной части коэффициента диффузии (6).

Литература

1. Lattice-gas theory of collective diffusion in adsorbed layers / A. Danani [et al.] // Int. J. Mod. Phys. B. – 1997. – Vol. 11, № 19. – P. 2217–2279.

2. Вихренко, В. С. Равновесные и диффузионные характеристики интеркаляционных систем на основе решеточных моделей / В. С. Вихренко, Я. Г. Грода, Г. С. Бокун. – Минск: БГТУ, 2008. – 326 с.

3. Zhdanov, V. P. General equation for description of surface diffusion in the framework of the lattice gas model / V. P. Zhdanov // Surf. Sci. – 1985. – Vol. 149, № 1. – P. L13–L17.

4. Payne, S. H. Collective diffusion in two-dimensional systems: Exact results to establish limitations of the Reed-Ehrlich factorization / S. H. Payne, H. J. Kreuzer // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77, № 12. – Art. # 121403.

5. Payne, S. H. Collective diffusion in two-dimensional systems: Exact analysis based on the kinetic lattice gas model / S. H. Payne, H. J. Kreuzer // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21, № 13. – Art. # 134013.

6. Эйринг, Г. Основы химической кинетики / Г. Эйринг, С. Г. Лин, С. М. Лин. – М.: Мир, 1983. – 528 с.

7. Reed, D. A. Surface diffusion, atomic jump rates and thermodynamics / D. A. Reed, G. Ehrlich // Surf. Sci. – 1981. – Vol. 102, № 2/3. – P. 588–609.

8. Reed, D. A. Surface diffusivity and the time correlation of concentration fluctuations / D. A. Reed, G. Ehrlich // Surf. Sci. – 1981. – Vol. 105, № 2/3. – P. 603–628.

Поступила 01.03.2012